

PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING CARBOXYLIC ACID DERIVATIVE

PUB. NO.: 2000-212125 [JP 2000212125 A]
PUBLISHED: August 02, 2000 (20000802)
INVENTOR(s): MORI TATSUYA
MATSUO NORITADA
APPLICANT(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
APPL. NO.: 11-013198 [JP 9913198]
FILED: January 21, 1999 (19990121)
INTL CLASS: C07C-067/343; A01N-053/10; C07C-069/747; C07B-061/00

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful as an active ingredient for an insecticide and an acaricide or an intermediate for producing the active ingredient by reacting a specific carboxylic acid derivative with chlorodibromofluoromethane in the presence of triphenylphosphine and zinc.

SOLUTION: A carboxylic acid derivative of formula I (R is a lower alkyl) [e.g. methyl (1R)-trans-3-formyl-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate] is reacted with chlorodibromofluoromethane in the molar ratio of preferably 1:(1.0-5.0) in the presence of triphenylphosphine and zinc to give the objective compound of formula II. Preferably the amount of triphenylphosphine used is 1.0-5.0 mols, preferably 1.5-3.0 mols based on 1 mol carboxylic acid derivative and that of zinc used is 1.0-5.0 mols, preferably 1.5-3.0 mols.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212125

(P2000-212125A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 67/343		C 0 7 C 67/343	4 H 0 0 6
A 0 1 N 53/10		69/747	Z 4 H 0 1 1
C 0 7 C 69/747		C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	A 0 1 N 53/00	5 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-13198

(22) 出願日 平成11年1月21日(1999.1.21)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 森 達哉

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 松尾 憲忠

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

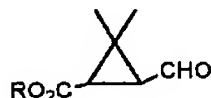
(54) 【発明の名称】 含フッ素カルボン酸誘導体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸誘導体の有利な製造法を提供すること。

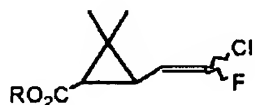
【解決手段】 一般式 化1

【化1】



[式中、Rは低級アルキル基を表わす。]で示されるカルボン酸誘導体とクロロジブロモフルオロメタンとを、トリフェニルホスフィン及び亜鉛の存在下に反応させることを特徴とする一般式 化2

【化2】



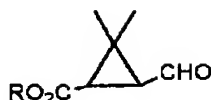
[式中、Rは前記と同じ意味を表わす。]で示される含フ

ッ素カルボン酸誘導体の製造法。

【特許請求の範囲】

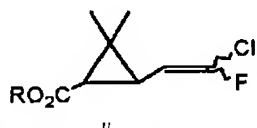
【請求項1】一般式 化1

【化1】

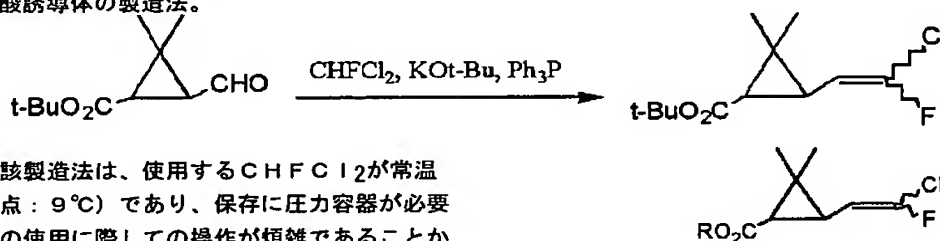


【式中、Rは低級アルキル基を表わす。】で示されるカルボン酸誘導体とクロロジブromofluorometanとを、トリフェニルホスフィン及び亜鉛の存在下に反応させることを特徴とする一般式 化2

【化2】



【式中、Rは前記と同じ意味を表わす。】で示される含フッ素カルボン酸誘導体の製造法。

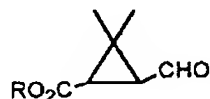


しかしながら該製造法は、使用するCHFC12が常温では気体（沸点：9℃）であり、保存に圧力容器が必要である等、その使用に際しての操作が煩雑であることから、工業的規模の製造において満足のいく製造法とは言い難い。3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸誘導体の、より有利な製造法の開発が切望されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】このような状況下で、本発明者らは鋭意検討した結果、下記一般式 化4で示されるカルボン酸誘導体とクロロジブromofluorometan（沸点80℃）とを、トリフェニルホスフィン及び亜鉛の存在下に反応させることにより、上述のような問題点を解消でき、3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸エステル誘導体を、収率よく製造し得ることを見出し本発明に至った。即ち、本発明は、一般式 化4

【化4】



【式中、Rは低級アルキル基を表わす。】で示されるカルボン酸誘導体とクロロジブromofluorometanとを、トリフェニルホスフィン及び亜鉛の存在下に反応させることを特徴とする一般式 化5

【化5】

【発明の詳細な説明】

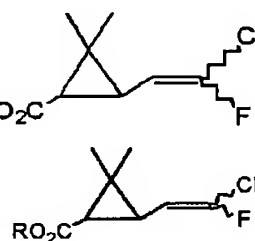
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、殺虫、殺ダニ剤の有効成分、またはその製造中間体として有用な後記一般式 化5で示される含フッ素カルボン酸誘導体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、ある種の3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸エステル化合物が優れた殺虫効果を有することが知られている（第2546339号特許公報）。また、該エステル化合物の3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸部分の製造法としては、下記スキーム 化3に示されるような方法が知られている（特開平2-225442号公報）。

【化3】



【式中、Rは前記と同じ意味を表わす。】で示される含フッ素カルボン酸誘導体の製造法を提供する。

【0004】

【発明の実施の形態】本発明において、Rで示される低級アルキル基としては、例えばC1-C5アルキル基があげられ、C1-C5アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tertブチル基等があげられる。次に、本発明の前記一般式 化5で示される含フッ素カルボン酸誘導体の製造法について説明する。該製造法は、前記一般式 化4で示されるカルボン酸誘導体とクロロジブromofluorometanとを、トリフェニルホスフィン及び亜鉛の存在下に反応させることにより行われる。該反応で用いられる前記一般式 化4で示されるカルボン酸誘導体1モルに対して、クロロジブromofluorometanは1.0～5.0モルの割合、好ましくは1.5～3.0モルの割合で使用する。該反応で用いられるトリフェニルホスフィン及び亜鉛の量は、一般式 化4で示されるカルボン酸誘導体1モルに対して、トリフェニルホスフィン1.0～5.0モルの割合、好ましくは1.5～3.0モルの割合で使用する。亜鉛は1.0～5.0モルの割合、好ましくは1.5～3.0モルの割合で使用する。該反応で用いられる亜鉛のグレードや形状は特に限定されないが、反応性の点から市販の粉末状のものをを用いるのが好ましい。該反応は好ましく

は溶媒中で行われ、かかる溶媒としてはN,N-ジメチルアセトアミド等があげられる。該反応の反応温度は、特に限定されないが、 $-10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。反応終了後の反応液は、反応液中の不溶物を濾別した後、ろ液を水に加え、これを有機溶媒抽出、濃縮する等の後処理操作を行うことにより目的化合物を得ることができる。また、該化合物はクロマトグラフィー、蒸留等の操作により精製することもできる。尚、一般式 4で示されるカルボン酸誘導体は、例えば特開平2-225442号公報またはBull. Chem. Soc. Jpn., 60巻, 4385~4394頁(1987年)に記載の製造法に準じて、製造することができる。【0005】

【実施例】以下、製造例をあげて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

製造例

窒素雰囲気下、(1R)-トランス-3-ホルミル-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸メチル0.78g、クロロジブロモフルオロメタン2.27g及びN,N-ジメチルアセトアミド15mlの混合溶液に、室温で、トリフェニルホスフィン2.62gを少量ずつ加えた後、室温で1時間攪拌を続けた。ここへ、亜鉛粉末0.65gを加え、 100°C に昇温後、1時間攪拌し

た。室温まで冷却後、反応液にジエチルエーテル200mlを加え、固体を濾過により除去し、濾液を水約100ml中に注加し、これを分液した。該ジエチルエーテル層を1N塩酸水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、(1R)-トランス-3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸メチル0.64g(収率62%)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、該化合物は以下の2つの異性体の混合物であった。E体:Z体=50:50。ここで、E及びZはビニル基部分に関する幾何異性体を表わす。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS内部標準) δ 値(ppm)

(1R)-トランス-E体: 1.17 (s, 3H)、1.26 (s, 3H)、1.53 (d, 1H)、2.17~2.24 (m, 1H)、3.69 (s, 3H)、4.66 (dd, 1H)

(1R)-トランス-Z体: 1.16 (s, 3H)、1.28 (s, 3H)、1.51 (d, 1H)、2.02 (dd, 1H)、3.70 (s, 3H)、5.10 (dd, 1H)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC25 BA07 BA48 BJ20
BM10 BM71 BM72 BS20 KA31
4H011 AC01 AC04
4H039 CA21 CD20 CD40